

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-88743

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)4月15日

C 03 C 4/12  
3/066570-4G  
6570-4G

審査請求 未請求 請求項の数 15 (全9頁)

⑭ 発明の名称 紫外線レーザ用合成シリカガラス光学体及びその製造方法

⑰ 特 願 平2-158620

⑱ 出 願 平2(1990)6月19日

優先権主張 ⑲ 平1(1989)6月19日 ⑳ 日本(JP) ㉑ 特願 平1-154621

⑳ 発 明 者 山 形 茂 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越石英株式会社石  
英技術研究所内㉑ 発 明 者 稲 木 恭 一 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越石英株式会社石  
英技術研究所内㉒ 発 明 者 松 谷 利 勝 福島県郡山市田村町金屋字川久保88 信越石英株式会社石  
英技術研究所内

㉓ 出 願 人 信越石英株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目22番2号

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋 昌久

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

紫外線レーザ用合成シリカガラス光学体及び  
その製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1) 蒸気除去及び内部歪除去の処理を施したOH基及び塩素を含有する合成シリカガラス体からなり、該ガラス体はその仮想温度分布に基づく屈折率変動分布とOH基濃度分布に基づく屈折率変動分布と塩素濃度分布に基づく屈折率変動分布とが相互に打消し合い実質的に屈折率変動の無い構成としてあり、かつ、紫外線レーザ照射による光透過率低下を抑制するに充分な量の水分分子を含有していることを特徴とする紫外線レーザ用合成シリカガラス光学体。

2) 前記合成シリカガラス光学体は、OH基の最低濃度領域におけるOH基濃度が少なくとも50ppmであり、かつ該OH基濃度が低濃度領域から高濃度領域へ変曲点を持つことなく順次増加する分布であることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガ

ラス光学体。

3) 前記シリカガラス光学体が水分分子含有量略  $5 \times 10^{18}$  (molecules/cm<sup>3</sup>) 以上であることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

4) 前記シリカガラス光学体が、真空下での1000℃昇温時における水分分子放出量略  $1 \times 10^{20}$  (molecules/m<sup>2</sup>) 以上になるように水分を含有していることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

5) 前記紫外線レーザがKrFエキシマレーザであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

6) 前記紫外線レーザがArFエキシマレーザであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

7) 前記合成シリカガラス光学体が、アルカリ金属(Li, Na, K)含有量150ppb以下、アルカリ土類金属(Mg, Ca)含有量100ppb以下、遷移金属(Ti, Cr, Fe, Ni, Cu)含有量50ppb以下のものであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学

体。

8) 前記合成シリカガラス光学体が、アルカリ金属元素Li, Na, Kの各含有量が50ppb以下、アルカリ土類金属元素Mg, Caの各含有量が10ppb以下、遷移金属元素Ti, Cr, Fe, Ni, Cuの各含有量が10ppb以下のものであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

9) 前記合成シリカガラス光学体が、三方向壓理フリーのものであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

10) 前記合成シリカガラス光学体が複屈折率 $5(n\text{m/cm})$ 以下のものであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

11) 前記合成シリカガラス光学体が屈折率変動分布幅 $\Delta n \times 10^{-4}$ 以下のものであることを特徴とする請求項1)記載の合成シリカガラス光学体。

12) OH基及び塩素を含有する壓理フリーの高純度合成シリカガラス塊で、OH基濃度分布及び塩素濃度分布を調整した該ガラス塊を温度1000~1200℃に一定時間加熱し徐冷することにより内部歪除

すことを特徴とする請求項12)記載の光学体の製造方法。

15) 前記ガラス塊についての内部歪除去の処理を水素ガス雰囲気中で実施し、その徐冷工程において常圧ないし加圧雰囲気下で200~1000℃に所定時間維持することにより、ガラス塊中へ紫外線レーザー照射による光透過率低下を抑制するに十分な量の水素ガスをドーブすることを特徴とする請求項12)記載の光学体の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 「産業上の利用分野」

本発明は、略360nm以下の紫外線レーザーに使用されるレンズ、窓部材、ミラー、プリズム、フィルタ、エタロン板、その他のレーザー光用の合成シリカガラス製光学体及びその製造方法に関する。

#### 「従来の技術」

近年におけるLSIの微細化、高集積化の進展は極めて著しく、すでにチップ当りの素子数が百万以上のVLSIの時代に入っている。これに伴ないウエハ上に集積回路パターンを描画するリソグラフ

法の処理を施すと共に、この徐冷工程によってガラス塊の周縁域から中心域方向に形成される仮想温度分布に基づく屈折率変動分布と前記OH基濃度分布及び塩素濃度分布に基づく屈折率変動分布とを相互に打消し合う構成とし、ついでこのガラス塊を常圧ないし加圧の水素ガス雰囲気中200~1000℃に加熱処理することにより、紫外線レーザー照射による光透過率低下を抑制するに十分な量の水素分子をドーブすることを特徴とする合成シリカガラス光学体の製造方法。

13) 前記ガラス塊におけるOH基濃度分布及び塩素濃度分布が、ガラス塊の中心域から周縁域に向けて変曲点を持つことなく順次変化する分布であって、両者の組合せにより形成される屈折率変動分布が仮想温度分布に基づく屈折率変動分布を打消す構成であることを特徴とする請求項12)記載の光学体の製造方法。

14) 前記内部歪除去の処理工程を経たガラス塊について、水素分子ドーブに先立って減圧下に200~1000℃に加熱することにより脱ガス処理を施

す技術においてもその開発が急速に進み、より微細な線巾例えば1MビットDRAMに対応する線巾 $1\mu\text{m}$ 、4MビットDRAMに対応する線巾 $0.8\mu\text{m}$ が開発されている。そして今やサブミクロンの線巾すなわち16Mビット乃至256MビットDRAMに対応する $0.5$ 乃至 $0.2\mu\text{m}$ の線巾で描画可能なリソグラフィ技術の開発が急務とされている。

しかしながら従来の光リソグラフィ技術はその欠点として露光波長が大きいため、回折により解像力が制限されるという問題があり、上記要請を満足することはできない。

光の短波長化を図る為に、400nm以下の紫外線を用いた技術が開示されているが、従来の光学ガラスを用いたレンズでは使用波長が365nm(i線)付近より光透過率が急激に低下するために、レンズ材料を従来の光学ガラスから石英ガラスに代える必要があるが、石英ガラスに通常の紫外線を透過した場合光スペクトル巾が広いために色収差が発生してしまう。

そこでスペクトル巾の狭い且つ紫外域で発振す

る高出力パルスレーザーであるエキシマレーザー、特にサブミクロン単位のより鮮明画像を得るために短波長の KrF(248nm)、ArF(193nm)を前記光リソグラフィ用の光源として用いた技術が検討されている。

しかしながらエキシマレーザー光は従来の i 線、g 線等に比較して極めてパワーが大であり而も発振波長の短波長化が進むにつれ、例えば前記石英ガラスを用いて前記レーザー光用光学部材を製作したとしても該レーザー光が長時間照射されるとレンズ等の光学部材がダメージを受け、透過率の低下等の光学特性が低下し、最終的にクラックが発生するという問題が生じる。

ところで、従来水晶を溶融して造った天然石英ガラスを水素ガス雰囲気中で約 400~1000℃で加熱することにより電離線の作用によりその石英ガラスが着色を生じるのを防止しようとする技術が提案されている(特公昭40-10228号参照)が、このような単に水素処理を施しただけにすぎない石英ガラスでは耐レーザー性が不充分であり、前記同

均一化しながら徐冷する事は不可能であり、該徐冷中高温状態にあるガラス塊の中心域より周縁域の冷却速度が必然的に早くなってしまう、いわゆる中心域より周縁側に向け同心状にして且つその断面内における仮想温度(Fictive temperature)が中心域から周縁域に向って順次大きな値を示す仮想温度分布を示す。

従って前記シリカガラス塊の屈折率分布の均一化を図る為には、シリカガラスの合成による高純度化とともに、その後における前記熱処理時における仮想温度分布の平坦化を図らねばならないが、その改善には限界があり、結果として前記屈折率分布の均質化を図るのは極めて困難である。

しかして、合成シリカガラスの製造では、多くの場合四塩化けい素を酸水素炎中で反応させシリカガラスを得る方法が採用されているため、通常これらシリカガラス中にはOH基と共に塩素が含まれている。これらOH基及び塩素の濃度分布は屈折率変動に影響を与える作用がある。

そこで本発明は、OH基濃度分布及び塩素濃度分

布を解決することができない。

他方、本出願人は先に特開昭64-238240号において、略 400nm以下の紫外線レーザー光に使用される光学用石英ガラス部材において、脈理除去、特に三方向脈理フリーの石英ガラス材よりなり、光が透過する区域において屈折率変動幅 $\Delta n$ が $5 \times 10^{-6}$ 以下の均質性を有することを特徴とする光学用石英ガラス部材を提案した。しかし、かかる光学部材は高純度合成石英ガラス塊を加熱し脈理を除去した後、円柱状等の所望形状に成型し、更に内部歪除去と均質化を図る為に加熱-徐冷処理(アニール処理)し、光学部材を作製するものである。この徐冷工程時に該光学部材の中心域と周縁域とでの温度差を生じ、仮想温度(Fictive temperature)分布が発生する。該仮想温度分布の発生は結果として屈折率変動の分布を引き起こし更なる改良が望まれていた。

「発明が解決しようとする課題」

前記徐冷工程において徐冷速度を極力遅くしても、外気と接する周縁側と中心域側の徐冷速度を

布による屈折率変動を仮想温度分布による屈折率変動分布と効果的に組合せることにより、高均質性を達成しつつ、耐紫外線レーザー性に関する前記問題を解決することを目的とする。

「課題を解決するための手段」

本発明は、屈折率分布の変動要因たる仮想温度差を極力0に近づけて、光学部材における屈折率の高均一性を得るのではなく、逆に前記仮想温度差を実質的に0にする事が不可能である為に、前記変動要因の温度差の発生を許容しつつ該温度差に対応させてOH基濃度及び塩素濃度の分布状態を各々適切に規制する事により、前記各々の分布状態に起因して発生する屈折率変動を互いに打消し、結果として少なくとも一の断面方向における屈折率分布の変動幅を $2 \times 10^{-6}$ 以下に抑制した点にある。

更に、本発明の第二の特徴とする所は、内部歪除去の加熱処理後若しくは加熱処理と同時に行う水素ドーピング処理にて紫外線レーザー照射による光透過率低下を抑制するに充分な量の水素ガスを

ドーブした点にある。

前記水素ドーブ量の有効な範囲は、水素分子濃度の測定か又は水素分子放出量として測定することにより決定しうる。

その好ましい範囲は、前記水素ガスが  $5 \times 10^{18}$  (molecules/cm<sup>3</sup>) 分子濃度以上、若しくは真空中での1000℃昇温時における放出量が少なくとも  $1 \times 10^{20}$  (molecules/m<sup>2</sup>) 以上になるように水素ガスをドーブさせるのがよい。

尚本発明の光学体は略 360nmまでの特定波長域のレーザ光に好適に使用される。波長域が 360nm以上ではフォトンエネルギーが小さくなるので光学特性の安定性を考慮する必要性が少なく、本発明の光学体を必ずしも使用する必要性はない。

「作用」

本発明の作用を第1図(A),(B)に基づいて詳細に説明する。なお、同図はOH基濃度分布、塩素(Cl)濃度分布及び屈折率分布の傾向を模式的に示したものである。

前記したように高純度で且つ均一組成の合成シ

リカガラス体の組み合わせか、更に試料番号3に示すように前記両分布曲線が凸曲線で且つその濃度分布差がCl濃度分布の方が大なる分布曲線の組み合わせの分布曲線を設定する事により、前記仮想温度分布に依存する屈折率分布(B)を相殺する屈折率分布(C)形成が容易であり、これにより本発明の効果を円滑に達成する事が可能となる。

尚、光学特性に影響を与える透過率と屈折率等の変化はOH基とCl基の濃度分布曲線のみならず、OH基含有量にも依存し、従ってOH基含有量を増大させる事により、紫外線レーザ照射による前記蛍光特性、屈折率、透過率等の光学特性の安定性が向上する。その理由は必ずしも明らかではないが、シリカガラスに強力なレーザ光を照射すると、ガラス網目構造を構成する原子間の結合が切断され、その結果透過率が低下し、吸収バンドが現われる。又、蛍光強度も増加するが、これら原子間の切断もガラス組織中に含まれるOH基やH<sub>2</sub>の存在等により大部分が修復されるものと推定される。

シリカガラス体を用いて加熱-徐冷処理を行った場合は、屈折率分布は前記仮想温度分布に依存してしまう為に、ガラス体の中心域より周縁域に移行するに連れ順次屈折率が大である曲線、すなわち、凹曲線状の屈折率分布を相殺し、平坦な屈折率分布を得る為には、加熱処理前のシリカガラス体の屈折率分布を中心域から周縁域に移行するに連れ順次小になるよう軸対称で且つ上に凸型曲線状の分布形状にしなければならない。

さて第1図(A),(B)に示すようにOH基濃度分布とそれにより決定される屈折率分布は負の比例関係にあり、一方Cl濃度分布はOH基濃度分布の場合と異なり屈折率分布と正の比例関係にある為に、両者の組み合わせにより形成される屈折率分布を仮想温度分布による屈折率分布を相殺するような分布形状にするには、例えば第1図(A)試料番号1に示すように、OH基濃度分布が凹曲線、Cl濃度分布の凸曲線の組み合わせか、又試料番号2に示すように前記両分布曲線が凹曲線で且つその濃度分布差がOH基濃度分布の方が大なる分

そこで、本発明は前記OH基濃度分布における極小点等の最少濃度領域におけるOH基濃度を少なくとも50ppm以上に設定している。

レーザ光用光学部材2は第2図に示すように、少なくとも前記OH基濃度分布を有する断面方向に対して直交する方向にレーザ光入射軸を設定する訳であるが、該光学部材は前記合成シリカガラス体1の一部を使用するものである為に、前記濃度分布の極大又は極小点があるとは限らず、第2図の2A,2Cに示すように極大又は極小点さえない場合もある。

そこで請求項1)及び12)に記載した発明においては、高純度合成シリカガラス塊を水素ガス若しくは水素ガス混合雰囲気下で加熱処理して得られる水素吸蔵シリカガラス材を用いて紫外線レーザ光用光学体を形成するとともに、前記仮想温度分布に起因する屈折率変動を実質的に相殺する為に、レーザ入射軸と直交する面内におけるOH基濃度分布とCl濃度分布を効果的に組み合わせ形成される屈折率分布曲面が、最少屈折率域から最大

屈折率域に至る間変曲点をもつことなく順次大きい値になるように設定した事にある。

#### 「実施例」

次に製造手順に従って、本発明の好ましい実施例を説明する。

先ず原料四塩化ケイ素を蒸留して不純物を除去させた後フッ素樹脂ライニング付ステンレス製容器に貯溜した高純度四塩化ケイ素を用意し、該高純度の四塩化ケイ素原料を酸水素炎中で反応させながら円柱状の合成シリカガラスインゴットを複数個製造した。

これらのインゴットを一定の直径の棒状体に延伸した後、横型浮遊帯域融解法(FZ法)により混練り均質化し、三方向脈理フリーとした。

次に、これらのインゴットを加熱成型し室温まで放冷し、 $\phi 200 \times t 70 \text{ mm}$  のガラス体を形成し、赤外吸光度法によるOH基濃度分布測定と比濁分析法によるCl濃度分布の測定を行った。ただし、濃度測定範囲は最終製品である合成シリカガラス光学体の寸法が $\phi 160 \times t 30 \text{ mm}$  であることから、

し、OH基濃度分布差 $\Delta \text{OH}$ が $20 \text{ ppm}$  の凹型分布に、Cl濃度分布差 $\Delta \text{Cl}$ が $10 \text{ ppm}$  の凸型分布になるように設定した。

尚、前記ガラス体のOH基濃度分布は、インゴット合成時に原料ガスと酸水素ガスとの混合比率を調整し、合成装置のバーナー形状、バーナー等を変化させ、さらに混練りによって制御することが可能である。

そして、前記のようにして製造されたガラス体の屈折率分布(C)を調べた所、試料番号1,2,3,5及び6では凸曲線で且つ屈折率変動幅( $\Delta n$ )が( $\Delta \text{OH}$ ,  $\Delta \text{Cl}$ )に対応して約 $3 \times 10^{-6}$ に設定され、試料番号4においては凹曲線で約 $3 \times 10^{-6}$ に設定されている事が計算された。

次に、これらガラス体を高純度アルミナブロック材を保温材とし、炭化ケイ素を発熱体とするきわめて高純度な電気炉内に設置し、内部歪除去と仮想温度分布調整のために $1100 \sim 1200^\circ \text{C}$ の温度に10時間保持した後、室温まで徐冷を行った。(アニール処理)。

該インゴットの80%エリアとした。

その結果、第1図(A)の試料番号1に示すように前者の濃度分布差( $\Delta \text{OH}$ )が $15 \text{ ppm}$ の凹曲線、後者の濃度分布差( $\Delta \text{Cl}$ )が $15 \text{ ppm}$ の凸曲線になるように、又試料番号2に示すように前記両分布曲線が凹曲線で且つその濃度分布差 $\Delta \text{OH}$ が $35 \text{ ppm}$ で $\Delta \text{Cl}$ が $5 \text{ ppm}$ になるように、更に試料番号3に示すように前記両分布曲線が凸曲線で且つその濃度分布差 $\Delta \text{OH}$ が $5 \text{ ppm}$ で $\Delta \text{Cl}$ が $35 \text{ ppm}$ になるように、一方試料番号4においては試料番号1と逆に前者の濃度分布差 $\Delta \text{OH}$ が $20 \text{ ppm}$ の凸曲線、後者の分布差 $\Delta \text{Cl}$ が $10 \text{ ppm}$ の凹曲線になるように前記濃度曲線を設定した。尚前記各ガラス体のOH基濃度分布の極小点若しくは最少濃度域はいずれも略 $400 \text{ ppm}$ に設定してある。

さらに、試料番号5に示すようにOH基濃度の最小値を略 $210 \text{ ppm}$ に設定し、OH基濃度分布差 $\Delta \text{OH}$ が $15 \text{ ppm}$ の凹型分布に、Cl濃度分布差 $\Delta \text{Cl}$ が同じく $15 \text{ ppm}$ の凸型分布になるように、また試料番号6に示すようにOH基濃度の最小値を略 $850 \text{ ppm}$ に設定

さらに、これらガラス体をステンレススチールのジャケット及びタングステンヒータから成る、きわめて純度の高い別の電気炉内に設置し、水素ガス雰囲気( $1 \text{ kg/cm}^2$ )にて略 $600^\circ \text{C}$ に100時間保持し、そのままの雰囲気下で室温まで徐冷を行った(H<sub>2</sub>ドープ処理)。

尚、アニール処理温度を $1100 \sim 1200^\circ \text{C}$ の範囲とした理由は、合成シリカガラスの歪点が約 $1020^\circ \text{C}$ で、徐冷点が約 $1120^\circ \text{C}$ なので、 $1020^\circ \text{C}$ から $1120^\circ \text{C}$ のガラス転移領域を含む温度領域で熱処理することが有効であると考えられるからである。

前記光学体の直径によっても異なるが、仮想温度分布曲線の乱れを防止する見地から現状の熱処理による仮想温度分布差は $4^\circ \text{C}$ 以内の範囲に設定する事が好ましく、従ってOH基とClの分布差は前記OH基濃度の極小点もしくは最小濃度域を $50 \text{ ppm}$ 以上に設定しつつ $\Delta \text{OH}$ ,  $\Delta \text{Cl}$ の濃度値を各々略 $60 \text{ ppm}$ 以内になるように設定するのがよい。

この結果、前記仮想温度分布による屈折率分布(B)が軸を通る断面内における分布曲線が軸にお

いて極小値を示し、外縁部に移行するに従い順次大きい値を示す曲線、具体的には極小値がガラス体の中心域にある略二次曲線状になり、屈折率分布(C)と対称形状となる。

従って前記ガラス体の屈折率分布(A)は、前記仮想温度勾配により形成される屈折率分布(B)と、前記両濃度分布の組み合わせにより形成される屈折率分布(C)が加算される結果、試料番号1, 2, 3, 5及び6では屈折率変動幅( $\Delta n$ )が $1 \times 10^{-6}$ 以下という非常に高均質なシリカガラス光学体を得ることが出来た。

しかし試料番号4では(B)と(C)が増長されて屈折率変動幅( $\Delta n$ )が $6 \times 10^{-6}$ と非常に悪くなった。

$\Delta n$ 値の測定は、He-Neレーザを用いた干渉計によって行った。

次に、前記シリカガラス光学体について各金属元素の微量分析を原子吸光光度法及び中性子放射分析法で行ったところ、Li, Na, Kのアルカリ金属元素については各々0.05ppm以下、Mg, Caのアル

カリ土類金属元素については各々0.01ppm以下、及びTi, Cr, Fe, Ni, Cuの遷移金属元素については各々0.01ppm以下と高純度が維持されていた。

また、このようにして形成した内部歪のない複屈折が5(nm/cm)以下のシリカガラスを $40 \times 30 \times 130$ mmの寸法に切断しかつ両面鏡面仕上を行ってエキシマレーザ照射実験用試験片を作成すると同時にH<sub>2</sub>ガス測定用サンプルとして寸法 $40 \times 20 \times 11$ mmでかつ両面を鏡面仕上したもの及び寸法 $10 \times 10 \times 20$ (1)mmでかつ3面を鏡面仕上したものを作製してH<sub>2</sub>放出量及びH<sub>2</sub>濃度の測定を行った。前記H<sub>2</sub>ガス放出量の測定はサンプルをセットした石英チャンバー内を真空にした後、4℃/minで1000℃まで昇温させた後、該1000℃にて2時間保持した。その時放出される各種ガスを四重極型質量分析計に導入し、分子の種類と量を測定した。(参考文献 森本幸裕、他、照明学会東京支部大会誌、PP. 16~25, 1989)

さらに、レーザラマン散乱測定法によるH<sub>2</sub>ガス濃度測定では、サンプルをセットした後Arレーザ

(488nm)で照射し $4135(\text{cm}^{-1})$ と $800(\text{cm}^{-1})$ の散乱光の強度比よりH<sub>2</sub>ガス濃度を計算した。(参考文献 V.S.Khotimchenko, et al. Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii, Vol. 46, No. 6, PP. 987 ~ 991, 1986). これら測定結果によれば、試料No. 1~No. 6におけるH<sub>2</sub>放出量は略 $2 \sim 3 \times 10^{20}(\text{molecules}/\text{m}^2)$ であり、H<sub>2</sub>ガス濃度は略 $3 \sim 5 \times 10^{17}(\text{molecules}/\text{cm}^3)$ という値を得た(表-1参照)。

次に前記耐エキシマレーザ性評価用の試験片に対して、KrFエキシマレーザ(248nm)を用い、パルス当りエネルギー密度100, 200, 400( $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ )及び照射パルス数 $1 \times 10^5$ 、 $1 \times 10^6$ 、 $1 \times 10^7$ (pulse)の組合せから成る照射条件にて照射を行った。

また、前記耐エキシマレーザ性評価用の別の試験片に対してArFエキシマレーザ(193nm)を用い、パルス当りエネルギー密度を100( $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{pulse}$ )、周波数を100(Hz)にて連続照射を行い、5.8eV(略215nm)における内部透過率が2%低下するまでの照射パルス数を測定し、KrFエキシマレーザ(

248nm)でのデータと比較を行った(表-2参照)。

その結果、OH基を略100ppm以上含有しかつ水素分子濃度略 $5 \times 10^{16}(\text{molecules}/\text{cm}^3)$ 以上又は水素分子放出量略 $1 \times 10^{20}(\text{molecules}/\text{m}^2)$ 以上の値を有する試料で、非常に高い耐エキシマレーザ性が得られることが明らかとなった。

また、前述した屈折率の均質性を含めて評価した場合合成シリカガラス光学体の仮想温度分布に基づく屈折率変動分布と、OH基濃度分布及びCl濃度分布に基づく屈折率変動分布とが相互に打消し合う構成とし、かつ一定量以上の水素分子を含有することの2つの条件を同時に満足することが紫外線レーザ用合成シリカガラス光学体にとって非常に重要であることが明らかとなった。

尚、本実験結果と比較するために試料番号1と同一のOH基濃度分布、Cl濃度分布を有するガラス体をアニール処理し、H<sub>2</sub>ドープ処理せずに均質性と耐エキシマレーザ性を評価したところ、 $\Delta n$ は $1 \times 10^{-6}$ 以下であったが、耐レーザ性は、表-2

の\*1の条件で  $1 \times 10^4$ 、\*2の条件で  $1 \times 10^4$  以下ときわめて低いものであった。

さらに比較実験として、Cl含有最大値50ppmを中心域に持ち、 $\Delta$ Cl 10ppmで、OH基 0ppmのガラス体をアニール処理した後、H<sub>2</sub>ドープ処理を行い、均質性と耐エキシマレーザ性を評価したところ、 $\Delta n$ は  $2 \times 10^{-6}$ 程度であったが、やはり耐レーザ性は先の比較例と略同じ値を示し、きわめて低いものであった。

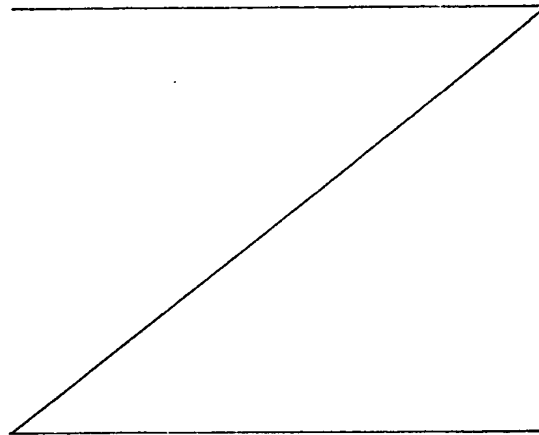


表-1 合成シリカガラス光学体の水素放出量及び水素分子濃度

試料番号	水素ガス放出量 (molecules/cm <sup>2</sup> )	水素分子濃度 (molecules/cm <sup>3</sup> )
1	$2 \times 10^{20}$	$4 \times 10^{17}$
2	$2 \times 10^{20}$	$4 \times 10^{17}$
3	$2 \times 10^{20}$	$4 \times 10^{17}$
4	$3 \times 10^{20}$	$4 \times 10^{17}$
5	$2 \times 10^{20}$	$3 \times 10^{17}$
6	$3 \times 10^{20}$	$5 \times 10^{17}$

表-2 透過率低下に関する耐エキシマレーザ性データ一覧

試料番号	5.8eVの内部透過率5% 低下時のKrFエキシマレーザ 照射総パルス数(pulses) *1	5.8eVの内部透過率5% 低下時のArFエキシマレーザ 照射総パルス数(pulses) *2
1	$5 \times 10^6$	$4 \times 10^6$
2	$6 \times 10^6$	$5 \times 10^6$
3	$4 \times 10^6$	$3 \times 10^6$
4	$4 \times 10^6$	$5 \times 10^6$
5	$3 \times 10^6$	$7 \times 10^6$
6	$7 \times 10^6$	$3 \times 10^6$

	*1	*2
波長:	KrF(248nm)	ArF(193nm)
パルスエネルギー:	400 (mJ/cm <sup>2</sup> ・P)	100 (mJ/cm <sup>2</sup> ・P)
周波数:	100 (Hz)	100 (Hz)

#### 「発明の効果」

以上記載した如く本発明によれば、内部歪を除きガラス組織の均質化を図る為に行われる加熱-徐冷処理により生じる仮想温度分布を許容しつつ、該仮想温度分布が存在する場合でも均一な屈折率分布を得る事が出来、更に該加熱処理工程時において生じる不具合を解消し、特に略360nm以下の特に200nm前後の短波長のレーザ光を利用した各種装置においてもすぐれた耐レーザ性を示す光学部材を提供する事が出来る、等の種々の著効を有す。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図(A),(B)は合成シリカガラス光学体のOH基及びClの濃度分布とそれらの屈折率分布換算及び仮想温度分布とその屈折率分布換算並びに屈折率分布の実測値を示すグラフ図である。

第2図は本発明の合成シリカガラス光学体から光学部材を切り出した時のOH基及びCl含有量分布を示す製造手順図である。

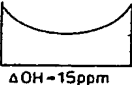
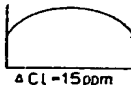
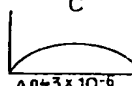
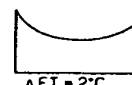
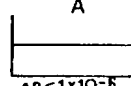
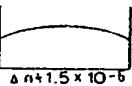
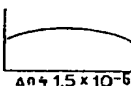
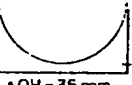
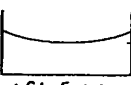
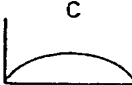
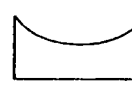
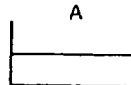

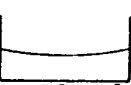


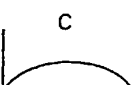

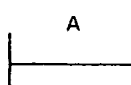


1・・・合成シリカガラス光学体

- 1 . . . 周辺研削前の合成シリカガラス体  
 2 A, 2 B, 2 C . . . 切り出された光学部材  
 2 a . . . 光入射光軸に直交する光入射面

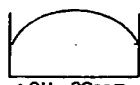
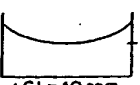
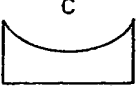
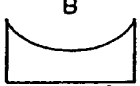
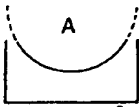
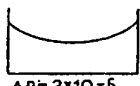
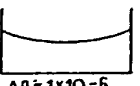
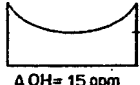
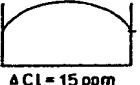
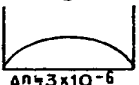
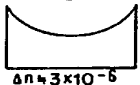
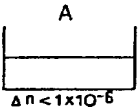
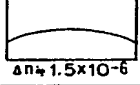
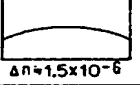
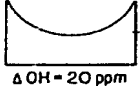
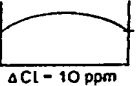
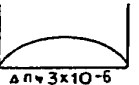
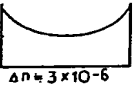
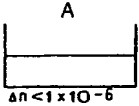
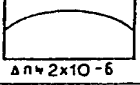
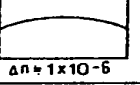
特許出願人 信越化学株式会社  
 代理人 弁理士 高橋昌久



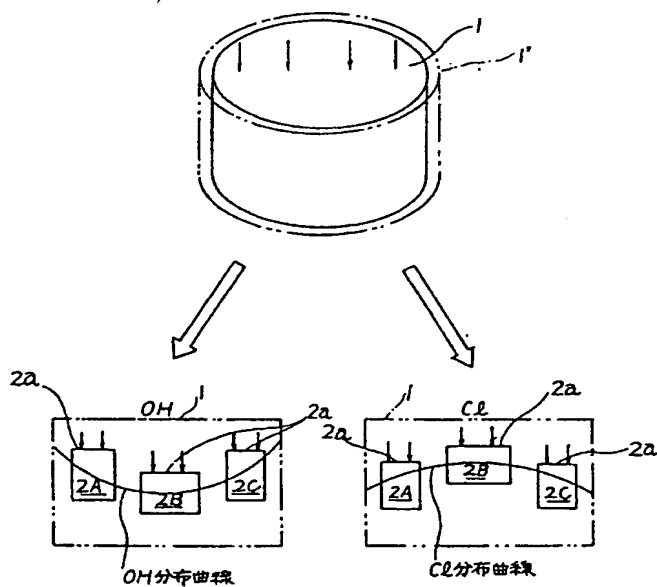
第1図 (A)

試料 番号	合成シリカガラス光学体 (φ 160×t30mm)				屈折率分布 の実測値
	OH基濃度分布 屈折率分布換算	Cl濃度分布 屈折率分布換算	OH基及びCl濃度分布 による屈折率換算	仮想温度分布 屈折率分布換算	
1	 400 ppm ΔOH=15 ppm	 50 ppm ΔCl=15 ppm	 C Δn=3×10⁻⁶	 ΔFT=2°C B Δn=3×10⁻⁶	 A Δn<1×10⁻⁶
	 Δn=1.5×10⁻⁶	 Δn=1.5×10⁻⁶			
2	 400 ppm ΔOH=35 ppm	 40 ppm ΔCl=5 ppm	 C Δn=3×10⁻⁶	 ΔFT=2°C B Δn=3×10⁻⁶	 A Δn<1×10⁻⁶
	 Δn=3.5×10⁻⁶	 Δn=0.5×10⁻⁶			
3	 400 ppm ΔOH=5 ppm	 50 ppm ΔCl=35 ppm	 C Δn=3×10⁻⁶	 ΔFT=2°C B Δn=3×10⁻⁶	 A Δn<1×10⁻⁶
	 Δn=0.5×10⁻⁶	 Δn=3.5×10⁻⁶			

第1図 (B)

試料 番号	合成シリカガラス光学体 ( $\phi 160 \times t 30 \text{ mm}$ )				屈折率分布 の実測値
	OH基濃度分布 屈折率分布換算	Cl濃度分布 屈折率分布換算	OH基及びCl濃度分布 による屈折率換算	仮想温度分布 屈折率分布換算	
4	 390 ppm $\Delta \text{OH} = 20 \text{ ppm}$	 60 ppm $\Delta \text{Cl} = 10 \text{ ppm}$	 C $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 B $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 A $\Delta n \approx 6 \times 10^{-6}$
	 $\Delta n \approx 2 \times 10^{-6}$	 $\Delta n \approx 1 \times 10^{-6}$			
5	 210 ppm $\Delta \text{OH} = 15 \text{ ppm}$	 80 ppm $\Delta \text{Cl} = 15 \text{ ppm}$	 C $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 B $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 A $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$
	 $\Delta n \approx 1.5 \times 10^{-6}$	 $\Delta n \approx 1.5 \times 10^{-6}$			
6	 850 ppm $\Delta \text{OH} = 20 \text{ ppm}$	 30 ppm $\Delta \text{Cl} = 10 \text{ ppm}$	 C $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 B $\Delta n \approx 3 \times 10^{-6}$	 A $\Delta n < 1 \times 10^{-6}$
	 $\Delta n \approx 2 \times 10^{-6}$	 $\Delta n \approx 1 \times 10^{-6}$			

第2図



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-088743

(43)Date of publication of application : 15.04.1991

(51)Int.Cl.

C03C 4/12

C03C 3/06

(21)Application number : 02-158620

(71)Applicant : SHINETSU SEKIEI KK

(22)Date of filing : 19.06.1990

(72)Inventor : YAMAGATA SHIGERU

INAGI KYOICHI

MATSUTANI TOSHIKATSU

(30)Priority

Priority number : 01154621

Priority date : 19.06.1989

Priority country : JP

## (54) SYNTHETIC SILICA GLASS OPTICAL BODY FOR ULTRAVIOLET LASER AND PRODUCTION THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance homogenization and high purity and resistance to laser by performing stria removing treatment and internal strain removing treatment and incorporating OH group and Cl and constituting fluctuating distribution of the specified refractive index and incorporating H<sub>2</sub> molecules.

CONSTITUTION: A heated glass gob is obtained by regulating the concn. distributions of OH group and Cl of a high purity synthetic Si glass gob wherein a stria is free and thereafter heating the Si glass gob at 1000-1200° C. Then removing treatment of internal strain is performed by slowly cooling this glass gob. Further, the glass gob is obtained by performing such constitution that both refractive index fluctuating distribution based on the virtual temp. distribution formed to the direction of a central region from the circumferential edge region of the glass gob and the refractive index fluctuating distribution based on the concn. distributions of OH group and Cl are mutually canceled. Then this glass gob is treated at 200-1000° C in the gaseous H<sub>2</sub> atmosphere at normal pressure or pressurization. A synthetic silica glass optical body is produced which incorporates H<sub>2</sub> molecule not less than about  $5 \times 10^{16}$  (molecule/cm<sup>3</sup>) for inhibiting deterioration of transmittance of light due to irradiation of ultraviolet laser such as KrF excimer laser and has  $\geq 50$ ppm concn. of OH group.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]